

20.7.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月16日
Date of Application:

出願番号 特願2003-275337
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-275337]

出願人 シナノケンシ株式会社
Applicant(s):

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

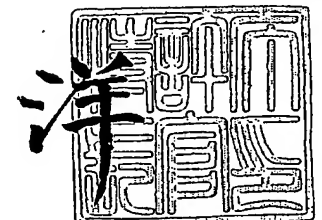
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0357219
【提出日】 平成15年 7月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D01F 9/18
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1078 シナノケンシ株式会社
 内
 【氏名】 橋爪 仁
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1078 シナノケンシ株式会社
 内
 【氏名】 清水 誠
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県小県郡丸子町大字上丸子 1078 シナノケンシ株式会社
 内
 【氏名】 八幡 富男
【発明者】
 【住所又は居所】 長野県上田市常田 3丁目 15番 1号 信州大学繊維学部機能高分子学科内
 木村 睦
 【氏名】
【特許出願人】
 【識別番号】 000106944
 【氏名又は名称】 シナノケンシ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077621
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 綿貫 隆夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100092819
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 堀米 和春
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006725
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9702285

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

絹素材を 1000℃以下の温度で焼成して炭化した絹焼成体に触媒を担持させたことを特徴とする有害物質分解材。

【請求項 2】

前記絹焼成体が窒素元素を 18wt%～35wt%含むことを特徴とする請求項 1 記載の有害物質分解材。

【請求項 3】

前記絹焼成体が賦活処理されて表面に多数の微細ホールが形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有害物質分解材。

【請求項 4】

前記触媒が白金であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載の有害物質分解材。

【請求項 5】

前記触媒がフタロシアニンであることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載の有害物質分解材。

【請求項 6】

前記触媒が酸化チタンであることを特徴とする請求項 1～3 いずれか 1 項記載の有害物質分解材。

【請求項 7】

両端側に通電用の電極を取り付けたことを特徴とする請求項 4 記載の有害物質分解材。

【請求項 8】

括弧不活性ガス雰囲気中で、第 2 次焼成温度よりも低い第 1 次焼成温度までは、毎時 100℃以下の昇温速度で昇温し、この第 1 次焼成温度で数時間保持して 1 次焼成する工程と、

1 次焼成した焼成体を常温に冷却する工程と、

次いで、1000℃以下の第 2 次焼成温度まで、毎時 100℃以下の昇温速度で昇温し、

この第 2 次焼成温度で数時間保持して 2 次焼成する工程と、

2 次焼成体を常温にまで冷却する工程と、

この冷却した 2 次焼成体に触媒を担持させる工程とを含むことを特徴とする有害物質分解材の製造方法。

【請求項 9】

前記触媒に、白金、フタロシアニンもしくは酸化チタンを担持させることを特徴とする請求項 8 記載の有害物質分解材の製造方法。

【請求項 10】

前記各昇温速度を毎時 50℃以下にすることを特徴とする請求項 8 または 9 記載の有害物質分解材の製造方法。

【請求項 11】

二次焼成体を高温の水蒸気に晒して賦活処理する工程を含むことを特徴とする請求項 8～10 いずれか 1 項記載の有害物質分解材の製造方法。

【書類名】明細書**【発明の名称】有害物質分解材およびその製造方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、有害物質分解材およびその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

絹素材を焼成、炭化した絹焼成体としては、特許文献1等にも示されるように、電磁波シールド材としての用途が知られている。

この絹焼成体は、第1焼成工程で400～450℃の低温で焼成し、一旦冷却した後、第2焼成工程で1100～1200℃で焼成することにより得られるとしている。

【特許文献1】特開2002-220745号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

ところで、発明者は、絹焼成体について新たな種々の用途を検討したところ、1000℃以下の低温で焼成することによって、吸着作用および顕著な抗菌性が発現されると共に、さらに触媒を担持させることによって、有害物質の分解、消臭作用を発揮することを見出した。

【課題を解決するための手段】**【0004】**

本発明に係る有害物質分解材は、絹素材を1000℃以下の温度で焼成して炭化した絹焼成体に触媒を担持させたことを特徴とする。

このように低温で焼成することによって、絹焼成体にはアミノ酸由来の窒素成分が多く残留し、吸着作用、抗菌性が発現する。絹焼成体における窒素成分は、窒素元素として18wt%～35wt%含むと好適である。

絹焼成体に賦活処理を施し、表面に多数の微細ホールを形成して表面積を増大させることによって有害物質の吸着性が増し好適である。

前記触媒が白金、フタロシアニン、もしくは酸化チタン等であることを特徴とする。

両端側に通電用の電極を取り付けることによって、数秒で100℃程度まで昇温させることができ、白金の触媒作用を促進させることができる。

【0005】

また、本発明に係る有害物質分解材の製造方法は、括弧不活性ガス雰囲気中で、第2焼成温度よりも低い第1次焼成温度までは、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で数時間保持して1次焼成する工程と、1次焼成した焼成体を常温に冷却する工程と、次いで、1000℃以下の第2次焼成温度まで、毎時100℃以下の昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で数時間保持して2次焼成する工程と、2次焼成体を常温にまで冷却する工程と、この冷却した2次焼成体に触媒を担持させる工程とを含むことを特徴とする。

前記触媒に、白金、フタロシアニンもしくは酸化チタンを担持させることを特徴とする。
請求項7記載の有害物質分解材の製造方法。

また、前記各昇温速度を毎時50℃以下にするとさらに好適である。

また、二次焼成体を高温の水蒸気に晒して賦活処理すると好適である。

【発明の効果】**【0006】**

本発明によれば、悪臭、排気ガス、ダイオキシン、VOC、有害大気汚染物質などの有害物質の吸着、分解、消臭機能に優れる。

特に、絹素材を低温で焼成することによって、フレキシブル性が維持され、種々の形状に対応できるので、ファンヒーター、エアコン、空気清浄機、自動車、その他の機器のフィルター等として好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明に係る有害物質分解材は、絹素材を1000℃以下の比較的低温で焼成すると共に、触媒を担持することによって得られる。

ここで絹素材とは、家蚕あるいは野蚕からなる織物、編物、粉体、綿、糸等の総称である。これらを単独もしくは併用して焼成する。

【0008】

焼成温度は1000℃以下とすることが肝要である。また焼成雰囲気は、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中、あるいは真空中で行い、絹素材が燃焼して灰化してしまうのを防止する。

【0009】

触媒は、白金、フタロシアニンもしくは酸化チタンが好適である。

【0010】

焼成条件は、急激な焼成を避け、複数段に分けて焼成を行うようにする。

例えば、不活性ガス雰囲気中で、第1次焼成温度（例えば500℃）までは、毎時100℃以下、好ましくは毎時50℃以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で数時間保持して1次焼成する。次いで、一旦常温にまで冷却した後、第2次焼成温度（例えば700℃）まで、やはり毎時100℃以下、好ましくは50℃以下の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で数時間保持して2次焼成するのである。次いで冷却する。なお、焼成条件は上記に限定されるものではなく、絹素材の種類、求める絹焼成体の機能等により適宜変更することができる。

【0011】

上記のように、焼成を複数段に分けて行うこと、また緩やかな昇温速度で昇温して焼成すること、かつ1000℃以下の低い温度で焼成することによって、十数種類のアミノ酸が、非晶性構造と結晶性構造とが入り組んだタンパク高次構造の急激な分解が避けられ、特に窒素成分が多量に残存することによって、各種の機能が生じることが見出された。

また、500℃～1000℃以下の低温で焼成することによってグラファイト化せず、黒色の艶のある柔軟な（フレキシブル性のある）絹焼成体が得られる。

【0012】

図1は粗粒シルクを2000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。2681 cm^{-1} 、1570 cm^{-1} 、1335 cm^{-1} のところにピークが見られることからグラファイト化していることが理解される。

【0013】

図2、図3、図4は、粗粒シルクをそれぞれ700℃、1000℃、1400℃で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。1400℃の焼成温度になると、ピーク値は低いものの、上記3箇所でのピークが見られる。1000℃以下の焼成温度の場合には、上記の顕著なピークが見られないことから、グラファイト化はほとんど起こっていないと考えられる。

【0014】

【表1】

半定量分析結果

| 元素 | C | N | O | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | K | Ca | Fe |
|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| wt% | 66.1 | 27.4 | 2.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 3.2 | 0.2 |

表1は、家蚕絹紡糸編地を窒素雰囲気中で700℃で焼成した焼成物の電子線マイクロアナライザーによる元素分析結果（半定量分析結果）を示す。

測定条件は、加速電圧：15kV、照射電流：1 μA 、プローブ径：100 μm である。なお、表中の値は検出元素の傾向を示すものであり、保証値ではない。

表1から明らかなように、27.4wt%という多量の窒素元素が残存していることが

わかる。またアミノ酸由来のその他の元素も残存する多元素物であることがわかる。

【0015】

【表2】

半定量分析結果

| 元素 | C | N | O | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | K | Ca |
|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| wt% | 74.6 | 15.7 | 5.1 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 2.7 |

表2は、家蚕絹紡糸編地を窒素雰囲気中で1400℃で焼成した焼成物の電子線マイクロアナライザーによる元素分析結果（半定量分析結果）を示す。

測定条件は、加速電圧：15kV、照射電流：1μA、プローブ径：100μmである。なお、表中の値は検出元素の傾向を示すものであり、保証値ではない。

表2から明らかなように、窒素元素の残存量は15.7wt%に減少する。

【0016】

【表3】

半定量分析結果

| 元素 | C | N | O | Na | Mg | Al | Si | P | S | K | Ca |
|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| wt% | 69.9 | 24.5 | 2.7 | 0.2 | 0.3 | 0.0 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 1.6 |

表3は、家蚕不織布を窒素雰囲気中で700℃で焼成した焼成物の電子線マイクロアナライザーによる元素分析結果（半定量分析結果）を示す。

測定条件は、加速電圧：15kV、照射電流：1μA、プローブ径：100μmである。なお、表中の値は検出元素の傾向を示すものであり、保証値ではない。

表3から明らかなように、24.5wt%という多量の窒素元素が残存していることがわかる。

【0017】

図5は、絹素材を700℃で焼成した場合の、FE-SEM写真図である。表面に、窒素元素等の、アミノ酸由来の焼成残留物によると思われる薄い膜が見られる。

一方、図6は、絹素材を2000℃の高温で焼成した場合の、FE-SEM写真図であるが、表面がきれいで、上記のような膜の存在が認められない。

【0018】

【表4】

試料：編地 700℃焼成

| 菌名 | 植菌数 | 無加工布菌数 | 試料菌数 | 殺菌活性値 | 静菌活性値 |
|---------|----------------|----------------|----------------|-------|-------|
| 黄色ブドウ球菌 | 4.3 1.9E+04 | 7.1 1.3E+07 | 1.3 2.0E+01 | 3.0 | 5.8 |
| 肺炎桿菌 | 4.3 2.1E+04 | 7.4 2.8E+07 | 1.3 2.0E+01 | 3.0 | 6.1 |
| MARS | 4.4 2.4E+04 | 7.1 1.3E+07 | 4.3 1.9E+04 | 0.1 | 2.8 |
| 大腸菌 | 4.3 1.9E+04 | 7.5 3.2E+07 | 1.3 2.0E+01 | 3.0 | 6.2 |
| 緑膿菌 | 4.4 2.5E+04 | 7.1 1.4E+07 | 3.3 2.0E+03 | 1.1 | 3.8 |

表4は、家蚕編地を窒素雰囲気中で700℃で焼成した焼成物の抗菌性試験結果を示す

。試験はJIS L 1902 定量試験(統一試験方法)に従って行った。

無加工布は標準綿布を使用。表中、無加工布菌数とは、無焼成の布に植菌して増殖した菌数を示す。

なお、表中の、例えば、 1.9×10^4 とは、 1.9×10^4 のことであり、4.3はその対数値である。

【0019】

表4から明らかなように、無加工布の場合、菌が大幅に増殖したが、焼成試料布の場合、いずれの菌も大幅に減少し、抗菌作用があることがわかる。

このように、抗菌作用を有することは、前記のように、複数段による焼成、緩やかな昇温速度、 1000°C 以下の低温焼成により、アミノ酸由来の、特に窒素元素が大量に残存することに起因すると推測される。

このように抗菌作用を有することから、マスクの材料などとして好適に利用できる。

【0020】

本発明に係る有害物質分解材では、上記のようにして得られた絹焼成体にさらに触媒を担持させる。

触媒としては、白金、フタロシアニン、酸化チタンが好適である。

この触媒の担持方法は通常の工程で行える。

たとえば、絹焼成体を、硝酸溶液あるいは過酸化水素水中に浸漬して前処理、乾燥をした後、絹焼成体に塩化白金酸溶液を塗布、あるいは絹焼成体を該溶液中に浸漬して絹焼成体に白金を担持させるようにする。同様に、前記前処理をした絹焼成体に、フタロシアニン溶液あるいは酸化チタン溶液を噴霧するとか、絹焼成体をこれら溶液に浸漬するなどして、絹焼成体表面にフタロシアニンあるいは酸化チタンを担持させるのである。

また、これら触媒を担持する前に、絹焼成体表面を賦活処理し、表面に凹凸を形成して、表面積を増大させることにより、有害物質の吸着機能をより発揮させることができる。なお、通常吸着量が飽和になった場合、その吸着能力はほとんど発揮されなくなるが、担持された触媒により吸着された有害物質が分解されるので、この吸着機能は半永久的に持続させることが可能となる。

【0021】

これら触媒の有害物質分解機能等は公知であるが、例えば、白金の場合には、 100°C 以上に加温されることによって触媒機能を発揮し、ほとんど全ての有害物質を分解し、消臭する。特に、アンモニア、トリメチルアミン、スカトール、インドール類、ニコチン、アセトアルデヒド、フェノール類などの分解に有効である。

白金を担持した有害物質分解材を加温するために、有害物質分解材の両端部に電極を取り付け、この電極を介して通電することにより、有害物質分解材自体を昇温させるようにすると好適である。

【0022】

上記のように、 1000°C 以下の低温で焼成して得られた絹焼成体は、前記のようにグラファイト化しておらず、導電性は有するものの、導電性はグラファイトに比較すれば低い。そのため、通電することによって抵抗成分によって自ら発熱し昇温する。

実験によれば、印加電圧にもよるが、1~2秒間で 120°C 程度まで瞬時に上昇し、7秒間程度で 200°C 位まで昇温して安定する。このように熱応答性に優れる利点がある。

なお、上記のように低温で焼成して得られた絹焼成体の場合であっても、 420°C 程度の温度まで耐熱性があり、分解してぼろぼろになったりなどしない。

【0023】

例えば灯油を用いるファンヒーターなどの場合には、通常、スイッチを投入した後、点火までに数秒間を要し、その間に燃料ガスによるいやな臭いが発散するが、上記の電極付きの有害物質分解材をフィルター状に形成して、ファンヒーターの排気ガス通路などに配置し、ファンヒーターのスイッチ投入と同時にフィルターに通電するようにすれば、瞬時に温度が上昇し、触媒機能が発揮されて燃料ガスの臭気成分が、分解、消臭される。

有害物質分解材をフィルター状に形成するには、絹素材に、シート状の織布、編地、粉体あるいは不織布を用いるようにすればよい。このシート状の絹素材を上記のように焼成し、触媒を担持させた場合にも、フレキシブル性が維持され、どのような形状にも対応できるので、フィルターとして極めて便利に使用できる。

ファンヒーターのフィルター以外にも、エアコンその他のフィルターとして用いて好適である。

【0024】

次に、触媒としてフタロシアニンを担持させた場合には、常温で触媒作用を発揮する。フタロシアニンの場合には、特に硫黄系化合物の分解に好適であり、メチルメルカプタン、硫化水素、ジスルフィド、スカトール、ニコチン、アセトアルデヒド、フェノール類などの分解、消臭に好適である。

また、触媒として酸化チタンを用いた場合には、公知のように、紫外線の存在下で、ほとんど全ての有害物質を分解、消臭する。特に、メチルメルカプタン、硫化水素、スカトール、アンモニア、トリメチルアミン、ジスルフィド、ニコチンなどの分解、消臭に有効である。

これらの触媒を担持させた有害物質分解材もフィルター状にして用いると特に好適である。

【実施例1】

【0025】

絹素材を、窒素ガス雰囲気中で、第1次焼成温度（450℃）まで、毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第1次焼成温度で5時間保持して1次焼成した。次いで、一旦常温にまで冷却した後、窒素ガス雰囲気中で、第2次焼成温度（700℃）まで、やはり毎時50℃程度の緩やかな昇温速度で昇温し、この第2次焼成温度で5時間保持して2次焼成した。次いで冷却して、図5に示す絹焼成体を得た。

この絹焼成体を850℃の水蒸気に晒して賦活処理をしたところ、絹焼成体の表面に多数の微小ホール（直径0.1nm～数十nm程度）が形成され、表面積を約1000倍に増大させることができた。

この絹焼成体を、硝酸溶液あるいは過酸化水素水に浸漬して前処理をして後、上記のように、絹焼成体に、塩化白金酸溶液、フタロシアニン溶液、あるいは酸化チタン溶液を塗布、噴霧し、あるいは絹焼成体をこれら容器に浸漬し、乾燥して、これら触媒を担持した有害物質分解材を得た。

この有害物質分解材はいずれも有害物質の、吸着、分解、消臭性に優れた機能を発揮した。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】粗粒シルクを2000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図2】粗粒シルクを700℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図3】粗粒シルクを1000℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

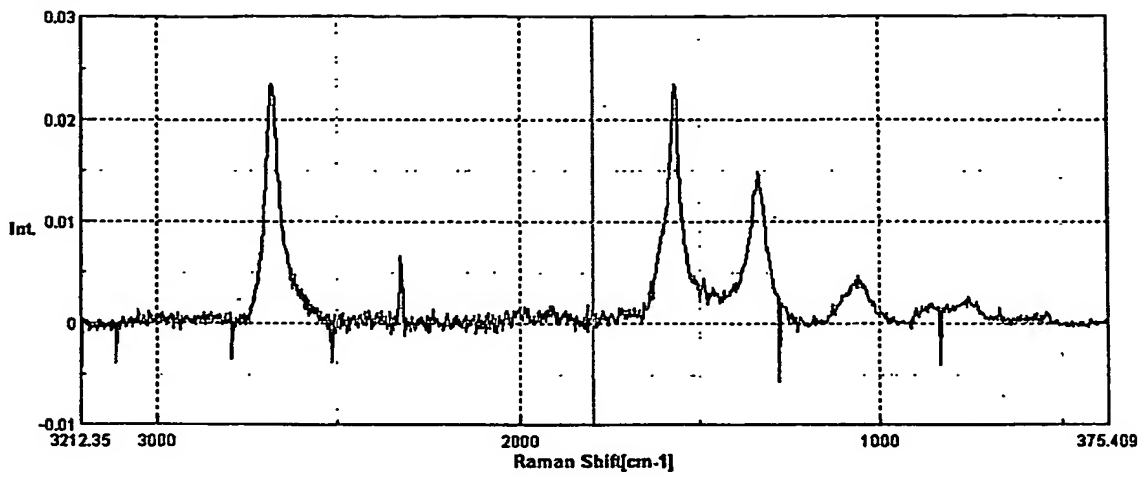
【図4】粗粒シルクを1400℃の高温で焼成した場合の焼成物のラマンスペクトル図である。

【図5】絹素材を700℃で焼成した場合の、FE-SEM写真図である。

【図6】絹素材を2000℃で焼成した場合の、FE-SEM写真図である。

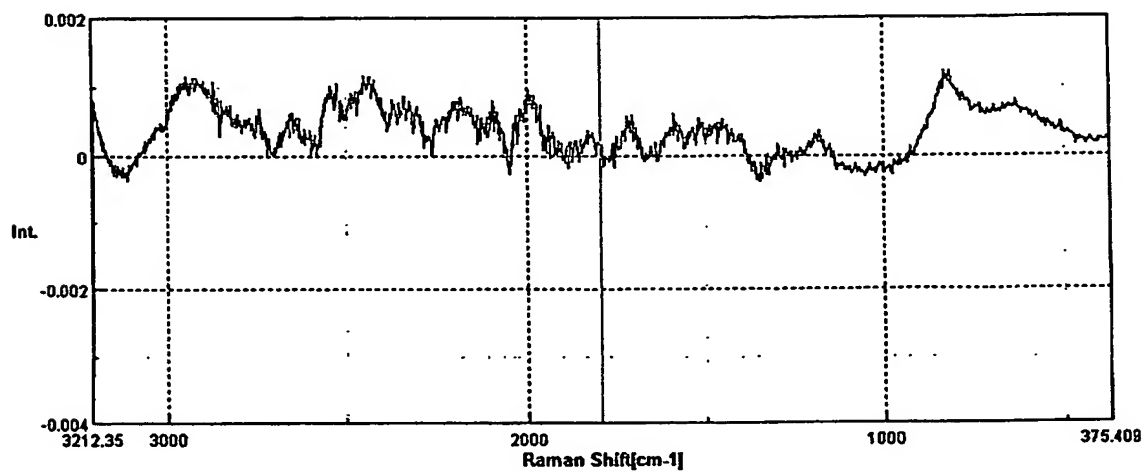
【書類名】 図面

【図 1】



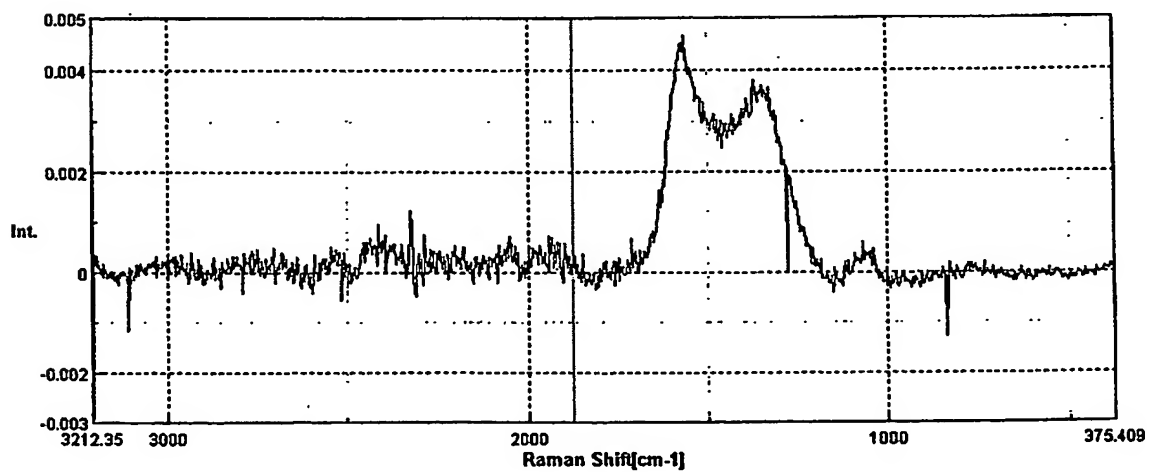
2000°C

【図 2】



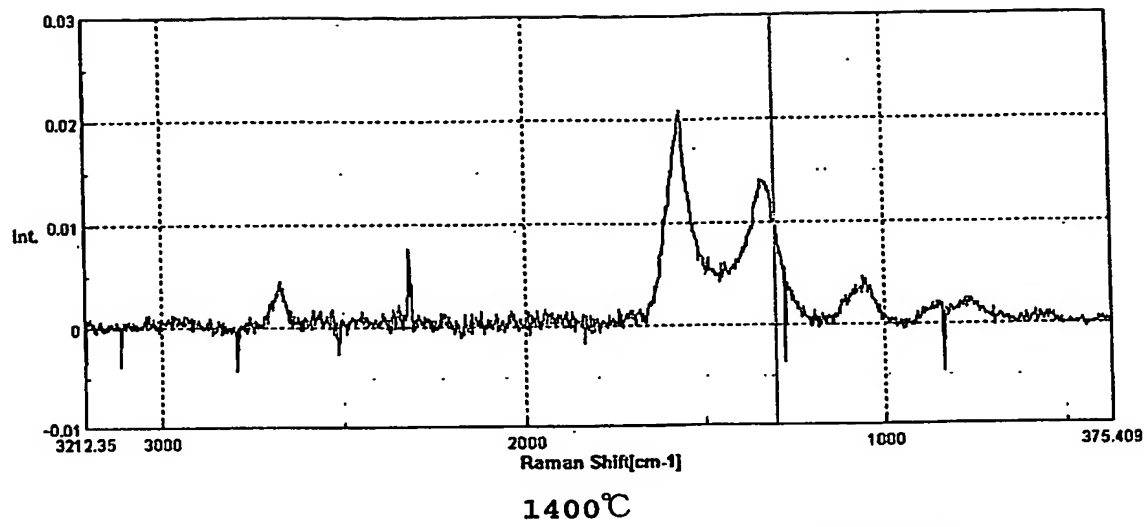
700°C

【図 3】

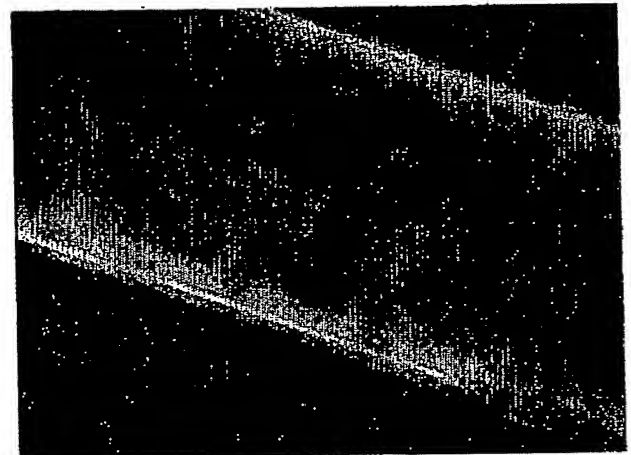
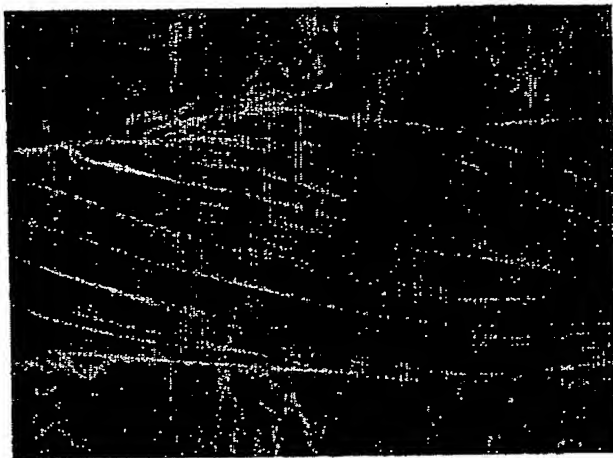


1000°C

【図 4】

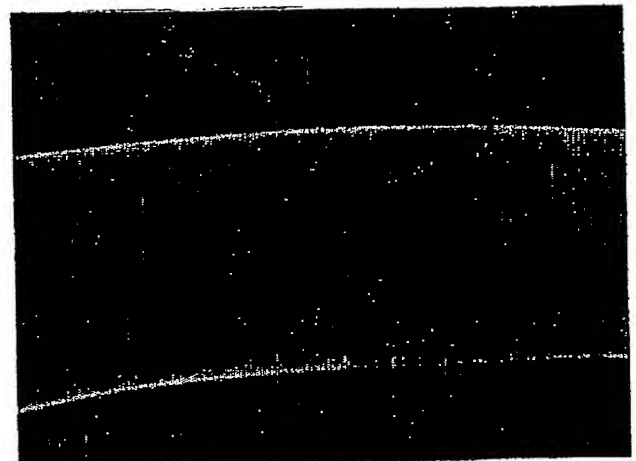


【図 5】



FE-SEM 700°C

【図 6】



FE-SEM 2000°C

【書類名】要約書

【要約】

【課題】有害物質の分解に優れる有害物質分解材を提供する。

【解決手段】本発明に係る有害物質分解材は、絹素材を1000℃以下の温度で焼成して炭化した絹焼成体に触媒を担持させたことを特徴とする。悪臭、排気ガス、ダイオキシン、VOC、有害大気汚染物質などの有害物質の吸着、分解、消臭機能に優れる。特に、絹素材を低温で焼成することによって、フレキシブル性が維持され、種々の形状に対応できるので、ファンヒーター、エアコン、空気清浄機、自動車、その他の機器のフィルター等として好適に用いることができる。

【選択図】図5

特願 2 0 0 3 - 2 7 5 3 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 6 9 4 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

長野県小県郡丸子町大字上丸子 1 0 7 8

氏 名

シナノケンシ株式会社